



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/509491 #2
PCT/JP03/04043
Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2004
28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年12月10日

REC'D 23 MAY 2003

出願番号
Application Number:

特願2002-358616

[ST.10/C]:

[JP2002-358616]

出願人
Applicant(s):

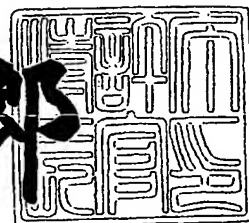
松下電器産業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033964

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033740293

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 11/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 長谷川 真也

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル、およびその封着部材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともガラス組成物からなる封着部材であって、前記ガラス組成物が、 SiO_2 を1.1～4.5%、 B_2O_3 を4.0～9.0%、 ZnO を9.5～18.0%、 Bi_2O_3 を72.0～85.0%含む組成を有することを特徴とするプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項2】 前記ガラス組成物が、さらに Al_2O_3 を0.1～2.0%含む請求項1に記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項3】 前記ガラス組成物が、さらに Li_2O 、 Na_2O および K_2O よりなる群から選ばれる少なくとも一種を合計で4.0%以下含む請求項1または2に記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項4】 前記ガラス組成物が、さらに MgO 、 CaO 、 SrO および BaO よりなる群から選ばれる少なくとも一種を合計で8.0%以下含む請求項1～3のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項5】 前記ガラス組成物が、さらに2.0%以下の MgO 、0.1～4.5%の CaO 、0.1～4.5%の SrO および4.0%以下の BaO よりなる群から選ばれる少なくとも一種を含む請求項1～3のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項6】 前記ガラス組成物が、さらに Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも一種を合計で0.1～5.0%含む請求項1～5のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項7】 ZnO の B_2O_3 に対する重量比が1.1～2.5である請求項1～6のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項8】 Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比が0.5以下である請求項2～7のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項9】 さらに、低膨張セラミックスフィラーを含み、低膨張セラミ

ックスフィラーの前記ガラス組成物に対する重量比が0.01～4.0である請求項1～8のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項10】 前記低膨張セラミックスフィラーは、コーディエライト、ウィレマイト、フォステライト、アノーサイト、ジルコン、ムライト、 β -ユークリプタイト、 β -スポジューメン、クリストバライト、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび石英ガラスよりなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項9に記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

【請求項11】 対向する前面板および背面板、前記前面板と背面板との間に配設されている表示電極およびアドレス電極、前記アドレス電極を隔離する隔壁、前記表示電極およびアドレス電極それぞれの表面を被覆する誘電体層、ならびに前記前面板および背面板それぞれの周縁部間を接合する封着部材からなるプラズマディスプレイパネルであって、前記封着部材は、少なくともガラス組成物からなり、前記ガラス組成物が、 SiO_2 を1.1～4.5%、 B_2O_3 を4.0～9.0%、 ZnO を9.5～18.0%、 Bi_2O_3 を72.0～85.0%含む組成を有することを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項12】 前記前面板または背面板には通気孔が設けられており、前記通気孔と連通するガラス管および前記通気孔の開口縁部と前記ガラス管の末端とを接合するさらなる封着部材を有する請求項11に記載のプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鉛を含まない封着部材と、この封着部材を用いて前面板と背面板を封着したプラズマディスプレイパネルに関する。

【0002】

【従来の技術】

一般的なプラズマディスプレイパネル（以下、PDPともいう。）について以下に説明する。

図1は、一般的なPDPの主要構成を示す部分的な断面斜視図の一例である。

【0003】

図1において、PDPは、前面板1と背面板8とを貼り合わせるにより構成される。

前面板1は、前面ガラス基板2と、その片面に形成した透明導電膜3およびバス電極4からなる表示電極5と、表示電極5を覆う、誘電体ガラスからなる誘電体層6と、酸化マグネシウムからなる誘電体保護層7とを備えて構成される。

【0004】

また、背面板8は、背面ガラス基板9と、その片面に形成したアドレス電極10と、アドレス電極10を覆う誘電体層11と、誘電体層11の上面に等間隔に設けられた放電空間14を形成する隔壁12と、放電空間14の内側にカラー表示のために形成された蛍光体層を備えて構成されている。蛍光体層は、赤色蛍光体層13R、緑色蛍光体層13Gおよび青色蛍光体層13Bが順番に配置され、例えば、波長147nmの短波長の紫外線により励起されて発光する。

【0005】

前面板1および背面板8は、表示電極5とアドレス電極10の各々の長手方向が互いに直交するように配置し、鉛成分を含有する封着部材を用いて接合する。図2に、表示電極とアドレス電極の配置、並びに封着部を説明するための図を示す。

【0006】

図2において、PDPは、前面板1と背面板8を重ね合わせたとき、重なり合った領域の周縁部に位置する封着部15に、ガラスフリットからなる封着部材を塗布し、前面板1と背面板8とを貼り合わせ、その内部を密封する。そして、表示電極5とアドレス電極10はそれぞれ外部の駆動回路（図示せず）と接続される。

【0007】

図3は、図1のPDPのアドレス電極に沿った封着部付近の断面図の一例である。

前面板1と背面板8の少なくとも一方には、PDP内を排気し、放電ガスを導

入するための通気孔17が設けられている。そして、通気孔17と連通する配管接続用のガラス管18の末端に封着部材16を塗布し、通気孔17の開口縁部と固着する。そして、所定の温度にまで加熱しながらPDP内部を排気し、排気終了後に所定の圧力になるように放電ガスを封入する。最後に、ガラス管18の根元部分を加熱して溶封する。

さらに、このようにして作製したPDPを、必要に応じて、所定の時間放電させ、発光特性および放電特性を安定化させる処理を行う。

【0008】

PDPの製造方法において、封着部材16を用いた封着工程では、他の部材に支障をきたさないように、低温で熱処理を行う必要がある。つまり、PDPには、ガラス基板をはじめ、電極、誘電体層および隔壁中にガラス材料が含まれているため、これらのガラス材料が封着工程の加熱により軟化、変形したりすることを避けなくてはならない。その他にも、低温で熱処理を行う理由として、誘電体保護層7や各蛍光体層13R、13G、13Bの劣化を防止する目的もある。このような理由で、一般に、封着工程での処理温度は500℃以下で行うことが望ましい。

【0009】

従来のPDPの封着部材には、PbOを主成分とする鉛ガラスに代表される、いわゆる低融点ガラスが使用されている。

しかしながら、低融点ガラスの成分として多用される鉛は、人間に対する毒性や環境に対する有害性が指摘されている。さらに、PDP製造時の作業環境の問題や、製品の廃棄処分時の環境への影響が問題視され、このため、鉛を含まないガラス組成物を用いた封着部材が求められている。

【0010】

鉛を含まない低融点ガラスとして、リン酸塩ガラスなどが開発されてきているが、実使用上、特に耐水性において十分な信頼性のあるものではない。さらに、耐水性の低いガラス組成物からなる封着部材は、PDPの製造工程において雰囲気中の水分を表面に吸着しやすいため、水分がPDP内に残留することにより、表示性能に悪影響を及ぼす恐れがある。これを防ぐために、封着部材に含まれる

ガラス組成物は、耐水性に優れたものであることが求められている。

また、鉛を含まない封着部材として、ピスマス系の低融点ガラスも検討されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0011】

特開平10-139478号公報（請求項1～6）

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、上記課題を解決するために、鉛を含まず、耐水性に優れた信頼性の高い封着部材を提供し、環境への負荷の少ないPDPを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくともガラス組成物からなる封着部材であって、前記ガラス組成物が、 SiO_2 を1.1～4.5%、 B_2O_3 を4.0～9.0%、 ZnO を9.5～18.0%、 Bi_2O_3 を72.0～85.0%含む組成を有するプラズマディスプレイパネル用封着部材を提供する。

前記ガラス組成物は、さらに Al_2O_3 を0.1～2.0%含むことが好ましい。

【0014】

また、前記ガラス組成物は、さらに Li_2O 、 Na_2O および K_2O よりなる群から選ばれる少なくとも一種を合計で4.0%以下含むことが好ましい。

また、前記ガラス組成物は、さらに MgO 、 CaO 、 SrO および BaO よりなる群から選ばれる少なくとも一種を合計で8.0%以下含むことが好ましい。ただし、この場合、 MgO は2.0%以下、 CaO は0.1～4.5%、 SrO は0.1～4.5%、 BaO は4.0%以下であることが好ましい。

【0015】

前記ガラス組成物は、さらに Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なく

とも一種を合計で 0. 1 ~ 5. 0 % 含むことが好ましい。

【0 0 1 6】

前記ガラス組成物のうち、 ZnO の B_2O_3 に対する重量比は 1. 1 ~ 2. 5、あるいは Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比は 0. 5 以下であることが好ましい。

前記ガラス組成物は、さらに、低膨張セラミックスフィラーを含み、低膨張セラミックスフィラーの前記ガラス組成物に対する重量比が 0. 0 1 ~ 4. 0 であることが好ましい。この低膨張セラミックスフィラーとしては、コーディエライト、ウィレマイト、フォルステライト、アノーサイト、ジルコン、ムライト、 β -ユークリプタイト、 β -スポジューメン、クリストパライト、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび石英ガラスよりなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0 0 1 7】

また、本発明は、対向する前面板および背面板、前記前面板と背面板との間に配設されている表示電極およびアドレス電極、前記アドレス電極を隔離する隔壁、前記表示電極およびアドレス電極それぞれの表面を被覆する誘電体層、ならびに前記前面板および背面板それぞれの周縁部間を接合する封着部材からなるプラズマディスプレイパネルであって、前記封着部材は、少なくともガラス組成物からなり、前記ガラス組成物が、 SiO_2 を 1. 1 ~ 4. 5 %、 B_2O_3 を 4. 0 ~ 9. 0 %、 ZnO を 9. 5 ~ 18. 0 %、 Bi_2O_3 を 72. 0 ~ 85. 0 % 含む組成を有することを特徴とするプラズマディスプレイパネルを提供する。

さらに、本発明は、前記前面板または背面板には通気孔が設けられており、前記通気孔と連通するガラス管および前記通気孔の開口縁部と前記ガラス管の末端とを接合するさらなる封着部材を有するプラズマディスプレイパネルを提供する。

【0 0 1 8】

【発明の実施の形態】

本発明に係る PDP 用封着部材は、少なくともガラス組成物からなる封着部材であって、前記ガラス組成物が、 SiO_2 を 1. 1 ~ 4. 5 %、 B_2O_3 を 4. 0

～9.0%、 ZnO を9.5～18.0%、 Bi_2O_3 を72.0～85.0%含む組成を有することを特徴とする。この組成により、封着部材に從來使用されていた鉛が含まれていないため、作業環境における鉛汚染や、製造工程で排出される廃棄物中の鉛含有量を低減することができる。特に、 SiO_2 は1.1～4.0%、 Bi_2O_3 は72.0～82.0%であることが好ましい。また、前記ガラス組成物は、 Al_2O_3 を0.1～2.0%含むことが好ましい。この組成により、ガラス組成物の作製時に安定したガラス組成物を作製することができ、熱処理においてガラス中に結晶が析出しないようにすることができる。

【0019】

ガラス組成物は、さらに Li_2O 、 Na_2O および K_2O よりなる群から選ばれる少なくとも一種を合計で4.0%以下含むことが好ましい。この組成により、ガラス組成物の軟化点を低下させることができる。特に、2.0%以下の Li_2O 、4.0%以下の Na_2O および2.0%以下の K_2O よりなる群から選ばれる少なくとも一種を合計で4.0%以下含むことが好ましい。この組成により、ガラス組成物の作製時に安定したガラス組成物を作製することができ、熱処理においてガラス中に結晶が析出しないようにすることができる。

【0020】

ガラス組成物はさらに MgO 、 CaO 、 SrO および BaO よりなる群から選ばれる少なくとも一種を合計で8.0%以下含むことが好ましい。この組成により、安定したガラス組成物を作製することができる。特に、 MgO が2.0%以下、 CaO が0.1～4.5%、 SrO が0.1～4.5%、 BaO が4.0%以下であることが好ましい。この組成により、ガラス組成物の作製時に安定したガラス組成物を作製することができ、熱処理においてガラス中に結晶が析出しないようにすることができる。

【0021】

ガラス組成物は、さらに Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも一種を合計で0.1～5.0%含むことが好ましい。この組成により、機械的強

度を向上させることができる。さらに、ガラス組成物の作製時に安定したガラス組成物を作製することができ、熱処理においてガラス中に結晶が析出しないようにすることができる。

【0022】

上述したガラス組成物のうち、 ZnO の B_2O_3 に対する重量比は1.1～2.5、 Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比は0.5以下であることが好ましい。この組成により、ガラス組成物の作製時に安定したガラス組成物を作製ことができ、熱処理においてガラス中に結晶が析出しないようにすることができる。

【0023】

ガラス組成物は、さらに、低膨張セラミックスフィラーを含み、低膨張セラミックスフィラーのこれらガラス組成物に対する重量比が0.01～4.0であることが好ましい。低膨張セラミックスフィラーは、ガラス組成物よりも熱膨張係数が小さいので、これをガラス組成物に混合することにより、所望の熱膨張係数を有する封着部材を得ることができる。この低膨張セラミックスフィラーとしては、コーディエライト、ウイレマイト、フォルステライト、アノーサイト、ジルコン、ムライト、 β -ユークリプタイト、 β -スポジュメン、クリストバライト、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび石英ガラスよりなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0024】

以下、図面を参照しながら説明する。なお、ここで説明するPDPは、封着部材のガラス組成物の組成が異なることを除き、従来の技術で説明した図1～3と同様の構成を有している。

まず、PDPを構成する前面板1の作製方法の一例について、図1を参照して説明する。

【0025】

まず、高歪点ガラスからなる前面ガラス基板2上に、透明導電膜形成用のペーストをスクリーン印刷法により塗布し、その上部に、導電性を補うためのバス電極形成用のペーストをスクリーン印刷法で塗布し、これらを焼成することによ

て表示電極 5 が形成される。透明導電膜 3 は、例えば ITO (Indium Tin Oxide) などからなり、バス電極 4 は、例えば Ag 膜または Cr/Cu/Cr の 3 層構造膜からなる。この透明導電膜 3 とバス電極 4 はスクリーン印刷法のほか、フォトリソ法を用いて形成することもできる。

【0026】

そして、表示電極 5 の上部に誘電体用ガラスを含むペーストをスクリーン印刷法で塗布し、焼成することによって誘電体層 6 を形成する。この誘電体層 6 は、誘電体用ガラスを樹脂と溶剤などによりシート状に成形したものを表示電極 5 上に配置し、焼成することによって形成してもよい。

さらに、この誘電体層 6 は、その表面に例えば酸化マグネシウムからなる誘電体保護層 7 を蒸着法、CVD 法などにより形成する。このようにして前面板 1 を作製することができる。

次に、PDP を構成する背面板 8 の作製方法について、図 1 を参照して説明する。

【0027】

まず、高歪点ガラスからなる背面ガラス基板 9 上に電極（例えば、Ag、または Cr/Cu/Cr）用のペーストをスクリーン印刷法などにより一定間隔でストライプ状に塗布し、焼成することによってアドレス電極 10 が形成される。

そして、アドレス電極 10 の上部を覆うように誘電体層 11 が形成される。この誘電体層 11 は、誘電体用ガラスを含むペーストをアドレス電極 10 上にスクリーン印刷法で塗布し、焼成することによって形成される。

【0028】

アドレス電極 10 上には、放電空間 14 の仕切りとなる隔壁 12 がストライプ状に配置されている。この隔壁 12 は、例えばガラス材料を含むペーストを繰り返しスクリーン印刷法で塗布し、焼成することによって形成することができる。また、アドレス電極 10、誘電体層 11、隔壁 12 は、フォトリソ法などの方法により形成することもできる。

【0029】

このようにして作られた放電空間 14 の内側には、赤色 (R)、緑色 (G)、

青色（B）の3色の蛍光体を含むペーストが、順番にスクリーン印刷法により塗布され、これらを焼成することによって赤色蛍光体層13R、緑色蛍光体層13G、青色蛍光体層13Bが形成される。ここで使用する各色蛍光体の一例として、赤色蛍光体層13Rには $Y_2O_3:Eu$ 、緑色蛍光体層13Gには $Zn_2SiO_4:Mn$ 、青色蛍光体層13Bには $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ などがある。

【0030】

このようにして作製された前面板1と背面板8とを封着部材で貼り合わせる動作を図2および図3を用いて説明する。

封着部材16は、先述のガラス組成物からなる粉末と、樹脂と、溶剤とを混練して調整される。この樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、アクリル樹脂などが挙げられる。また、この溶剤としては、ターピネオール、酢酸イソアミルなどが挙げられる。本発明の封着部材16に含まれる樹脂および溶剤の量は、ガラス組成物100重量部あたり、それぞれ0.01～30重量部および3～120重量部であることが好ましい。

【0031】

そして、このペースト状の封着部材16を、背面板8の封着部15にスクリーン印刷法またはインジェクション法により塗布する。続いて、封着部材16に含まれる樹脂成分などを除去できる程度の温度（例えば350℃）で、封着部材16を仮焼成する。そして、表示電極5とアドレス電極10とが直交するように前面板1と背面板8を重ね合わせ、封着部材16のさらなる焼成を行う。このようにして前面板1と背面板8の接合を行うことができる。

【0032】

ここで、封着部材16は、少なくとも前面板1または背面板8のいずれか一方に塗布すればよく、また、封着方法は上述に限られるものではない。

次に、放電空間14にガスを封入する動作について図3を用いて説明する。

まず、前面板1または背面板8に設けた通気孔17の開口縁部と、この通気孔17に連通する配管接続用のガラス管18の末端とを接合する。すなわち、例えば、通気孔17の開口縁部と、ガラス管18の末端に封着部材16をインジェクション法により塗布し、これらを焼成することによって接合を行う。

【0033】

次に、放電空間14を真空にするために、接合した前面板1および背面板8の全体を加熱しながらガラス管18を通して排気し、前面板と背面板との間に介在するガスを抜く。続いて、ガラス管18を通して放電空間14内が所定の圧力になるように放電ガスを封入する。そして、ガラス管18を加熱して根元部分を溶融・切断し、通気孔17を封止する。最後に、表示電極5およびアドレス電極10を、外部に備えた駆動回路（図示せず）に接続することにより、PDPを完成させることができる。

【0034】

なお、通気孔17とガラス管18の接合は、前面板1と背面板8の接合を行うときに同時に行ってもよい。

ここで、上述した封着工程において、PDPを構成する各部材が熱によって劣化や変質などの悪影響を受けないようにする必要がある。そのために、一般のPDPにおいては、500℃以下の温度で封着を行うことが望ましい。

また、封着部材16による封着は、上述したようにビスマス系ガラス組成物からなる粉末を樹脂と溶剤で混練したペーストを用いる方法に限るものではない。例えば、封着部材16を、棒状や棒状の所定の形状に成型し、これを封着箇所に配置し、加熱、軟化させて、上述と同様の封着工程を行うことができる。

【0035】

なお、本実施の形態では、交流型PDPの構造を例に取り説明したが、本発明を適用できるPDPの放電方式はそれに限られるものではなく、交流型と直流型のいずれにも本発明を適用することができる。

【0036】

【実施例】

以下、本発明の封着部材を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

《実施例1》

まず、本発明の実施例および比較例にかかる封着部材を構成するガラス組成物を作製した。作製したガラス組成物の組成を表1～19に示した。

【 0 0 3 7 】

所定の原料を混合した後、得られた混合物を白金るつぽに入れ、電気炉にて 900～1100℃で1時間溶融させた。次いで、得られた溶融ガラスをローラーで急冷することによってガラス組成物を作製した。得られたガラス組成物の組成、ガラスの安定性、軟化点、熱膨張係数、耐水性および強度を表1～19に示した。

ここで、ガラスの安定性、軟化点、熱膨張係数、耐水性および強度は次のようにして評価した。

【 0 0 3 8 】

〔安定性〕

ガラスの安定性は、ガラス組成物の作製時に失透せず、試験温度での熱処理において結晶が析出しなかったものを○、作製時には失透しなかったが、試験温度での熱処理において結晶が析出したものを△、作製時に失透し、ガラスが得られなかったものを×で示した。なお、試験温度は測定により求めた軟化点より50℃高い温度とした。PDP用封着部材を構成するガラス組成物としては、熱処理後に結晶化してもよいが、工程上、複数回熱処理を行う必要がある場合には、結晶化による物性の変化が起こらないことが望ましく、安定な非晶質を維持することがより好ましい。

【 0 0 3 9 】

〔軟化点〕

軟化点は、日本工業規格 R 3 1 0 3 - 1 の試験方法による測定で求めた。具体的には、直径 0.55～0.75 mm、長さ 234～236 mm のガラス繊維を吊り下げた炉内を昇温し、自重による伸びの速度が毎分 1 mm となるときの温度を指す。

なお、PDPの封着工程においては、封着部材中のガラス組成物が十分に流動するように、ガラス組成物の軟化点よりも50℃高い温度付近で熱処理を行うと、前面板と背面板の封着を良好に行うことができる。このため、500℃以下の処理温度で封着するためには、軟化点が450℃以下となるガラス組成物を選択することが望ましい。

【 0 0 4 0 】

[熱膨張係数]

熱膨張係数は、直径 4 mm、長さ 2 0 mm のガラスロッドを $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温したときの線膨張率を測定し、 $30\sim 300^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨張係数を算出した。

【 0 0 4 1 】

[耐水性]

耐水性は、粒径 $250\sim 425\ \mu\text{m}$ のガラス試料の体積 $1\ \text{cm}^3$ 相当を沸騰したイオン交換水中に 1 時間浸漬し、重量減少率により評価した。重量減少率が小さいものであるほど耐水性に優れており、PDP においては、1.5% 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

[強度]

機械的強度は、三点曲げ法により測定した。直径 1 mm、長さ 3 0 mm のガラスロッドの中央部を 2 0 mm の間隔で水平に二点支持し、支持二点間の中央に上部からロードセルにより $1\ \text{mm}/\text{min}$ の速度で荷重を印加し、ガラスロッドが破断したときの荷重から機械的強度を算出した。

【 0 0 4 3 】

表 1 に SiO_2 の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 3～6 は実施例、No. 1、2 および 7 は比較例である。

【 0 0 4 4 】

【表1】

		比較例		実施例				比較例
No.		1	2	3	4	5	6	7
組成 (wt%)	SiO ₂	0.3	0.8	1.1	3.4	4.0	4.5	4.9
	B ₂ O ₃	5.7	8.0	6.4	6.5	4.7	5.9	9.8
	ZnO	10.3	9.5	12.8	10.6	11.6	11.9	9.9
	Bi ₂ O ₃	80.1	79.2	77.6	78.3	79.0	76.2	75.4
	Al ₂ O ₃	0.1	—	0.1	—	0.1	0.5	—
	Na ₂ O	3.5	0.5	2.0	1.2	0.6	1.0	—
	MgO	—	2.0	—	—	—	—	—
安定性		×	×	○	○	○	△	△
軟化点 (℃)		—	—	410	435	444	450	486
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		—	—	108	106	100	100	94
重量減少率 (%)		—	—	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1
強度 (MPa)		—	—	72	78	81	80	81

【0045】

表1より明らかなように、SiO₂の含有量が0.3%と、0.8%ではガラス組成物を作製時に失透して安定なガラスが得られない。SiO₂の含有量が4.9%では軟化点が486℃であり、450℃を超えてしまう。そのため、SiO₂の含有量は、1.1~4.5%であることが好ましい。

また、SiO₂の含有量が4.5%では、PDP作製時の熱処理においてガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性を維持できなくなる場合があることから、これを低減するために、SiO₂の含有量は1.1~4.0%であることがより好ましい。

【0046】

表2にB₂O₃の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 9~11は実施例、No. 8および12は比較例である。

表2より明らかなように、B₂O₃の含有量が2.3%のときと、10.6%のときでは、ガラス組成物を作製時に失透して安定なガラスが得られない。そのため、B₂O₃の含有量は4.0~9.0%であることが好ましい。

【0047】

【表 2】

		比較例	実施例				比較例
No.		8	9	10	11		12
組成 (wt%)	SiO ₂	4.0	3.4	1.2	2.7		4.4
	B ₂ O ₃	2.3	4.0	7.4	9.0		10.6
	ZnO	16.2	10.0	16.1	9.9		10.6
	Bi ₂ O ₃	77.5	76.2	73.7	77.1		72.4
	Al ₂ O ₃	—	1.0	0.2	0.2		—
	Li ₂ O	—	1.5	—	—		—
	Na ₂ O	—	—	1.2	1.1		—
	K ₂ O	—	—	—	—		2.0
	SrO	—	3.9	—	—		—
	La ₂ O ₃	—	—	0.2	—		—
安定性		×	○	○	○		×
軟化点 (°C)		—	407	433	449		—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		—	110	103	104		—
重量減少率 (%)		—	0.3	0.2	0.3		—
強度 (MPa)		—	80	79	81		—

【0048】

表3にZnOの含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 14～16は実施例、No. 13および17は比較例である。

表3より明らかなように、ZnOの含有量が7.6%では、重量減少率が1.6%であり、1.5%を超えるため耐水性が低下する。ZnOの含有量が19.2%では、ガラス組成物を作製時に失透して安定なガラスが得られない。そのため、ZnOの含有量は9.5～18.0%であることが好ましい。

【0049】

【表 3】

		比較例	実施例				比較例
No.		13	14	15	16		17
組成 (wt%)	SiO ₂	2.1	3.3	1.1	1.2		3.1
	B ₂ O ₃	6.2	5.8	7.1	7.3		4.5
	ZnO	7.6	9.5	13.5	18.0		19.2
	Bi ₂ O ₃	81.7	80.0	76.1	72.8		72.0
	Al ₂ O ₃	0.9	0.9	0.2	0.1		0.5
	Li ₂ O	—	—	0.9	—		—
	Na ₂ O	—	0.5	—	0.6		0.7
	K ₂ O	0.5	—	—	—		—
	MgO	1.0	—	—	—		—
	SrO	—	—	1.0	—		—
	La ₂ O ₃	—	—	0.1	—		—
安定性		○	○	○	○		×
軟化点 (℃)		440	448	413	437		—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		103	101	105	97		—
重量減少率 (%)		1.6	0.5	0.3	0.2		—
強度 (MPa)		81	82	77	79		—

【0050】

表4にBi₂O₃の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 19～22は実施例、No. 18および23は比較例である。

【0051】

【表 4】

		比較例	実施例				比較例
No.		18	19	20	21	22	23
組成 (wt%)	SiO ₂	4.5	3.5	1.5	2.0	1.5	3.5
	B ₂ O ₃	7.6	6.3	6.1	5.5	4.0	2.0
	ZnO	13.0	10.9	11.7	9.5	9.5	7.1
	Bi ₂ O ₃	70.4	72.0	79.5	82.0	85.0	87.4
	Al ₂ O ₃	1.0	1.1	0.1	0.8	—	—
	Na ₂ O	—	1.0	—	0.2	—	—
	K ₂ O	0.4	1.2	—	—	—	—
	MgO	1.6	—	—	—	—	—
	CaO	—	—	1.0	—	—	—
	SrO	1.5	—	—	—	—	—
	BaO	—	4.0	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—	—
安定性		○	○	○	○	△	×
軟化点 (℃)		491	446	441	433	415	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		92	105	101	105	106	—
重量減少率 (%)		0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	—
強度 (MPa)		85	81	78	77	74	—

【0052】

表4より明らかなように、Bi₂O₃の含有量が70.4%では、軟化点が491℃であり、450℃を超えてしまう。Bi₂O₃の含有量が87.4%では、ガラス組成物を作製時に失透して安定なガラスが得られない。そのため、Bi₂O₃の含有量は72.0～85.0%であることが好ましい。

また、Bi₂O₃の含有量が85.0%では、PDP作製時の熱処理においてガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性を維持できなくなる場合があることから、これを低減するためにはBi₂O₃の含有量は、72.0～82.0%であることがより好ましい。

【0053】

表5にAl₂O₃の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 24～27は実施例、No. 28は比較例である。

【0054】

【表 5】

		実施例				比較例
No.		24	25	26	27	28
組成 (wt%)	SiO ₂	3.4	1.8	1.1	4.0	4.3
	B ₂ O ₃	6.5	7.0	5.1	5.1	5.8
	ZnO	10.6	13.1	11.6	10.9	11.8
	Bi ₂ O ₃	78.3	76.0	81.0	76.8	72.2
	Al ₂ O ₃	—	0.1	0.2	2.0	2.7
	Li ₂ O	—	0.1	—	—	—
	Na ₂ O	1.2	0.7	—	1.0	0.6
	CaO	—	0.4	—	0.2	0.9
	SrO	—	0.8	0.9	—	1.7
	La ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—
安定性		○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		435	436	420	450	471
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		106	104	103	100	97
重量減少率 (%)		0.2	0.3	0.2	0.1	0.1
強度 (MPa)		78	77	75	80	82

【0055】

Al₂O₃は必ずしも必須の成分ではないが、含有することによりガラス化を促進させ、耐水性を向上させる働きがある。表5より明らかなように、Al₂O₃の含有量が2.7%では、軟化点が471℃であり、450℃を超えてしまう。そのためAl₂O₃の含有量は、2.0%以下であることが好ましい。

さらに、ガラス状態を安定に維持し、PDP作製時の熱処理においてガラス中に析出する結晶を低減するためには、Al₂O₃を0.1%以上含有することがより好ましい。

【0056】

表6および7にLi₂O、Na₂OおよびK₂Oの含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 29～37は実施例、No. 38～42は比較例である。

【0057】

【表 6】

		実施例						
No.		29	30	31	32	33	34	35
組成 (wt%)	SiO ₂	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	B ₂ O ₃	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
	ZnO	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	Bi ₂ O ₃	79.0	77.0	77.0	77.0	75.0	75.0	75.0
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Li ₂ O	—	2.0	—	—	2.0	1.0	4.0
	Na ₂ O	—	—	2.0	—	—	2.0	—
	K ₂ O	—	—	—	2.0	2.0	1.0	—
安定性		○	○	○	○	○	○	△
軟化点 (℃)		445	381	419	431	372	387	369
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		97	112	112	105	119	123	126
重量減少率 (%)		0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5
強度 (MPa)		80	75	77	74	69	70	68

【0058】

【表 7】

		実施例		比較例				
No.		36	37	38	39	40	41	42
組成 (wt%)	SiO ₂	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	B ₂ O ₃	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
	ZnO	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	Bi ₂ O ₃	75.0	75.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Li ₂ O	—	—	2.0	1.0	5.0	—	—
	Na ₂ O	4.0	—	2.0	2.0	—	5.0	—
	K ₂ O	—	4.0	1.0	2.0	—	—	5.0
安定性		○	△	△	△	△	△	△
軟化点 (℃)		394	438	360	385	360	381	437
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		126	111	130	126	134	133	114
重量減少率 (%)		0.4	0.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8
強度 (MPa)		71	76	68	70	67	69	78

【0059】

Li₂O、Na₂OおよびK₂Oは必ずしも必須の成分ではないが、これらのうちから一種以上を含有することにより、軟化点を低下させることができる。No. 38~42の比較例より明らかなように、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの含

有量の合計が 5.0% では、重量減少率が 1.6~1.8% であり、1.5% を超えるため耐水性が低下する。そのため、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計は 4.0% 以下であることが好ましい。

なお、 Li_2O の含有量が 4.0% のときと、 K_2O の含有量が 4.0% のときでは、PDP 作製時の熱処理においてガラス中に結晶が析出しやすくなる場合があることから、これを低減するためには Li_2O の含有量および K_2O の含有量は、それぞれ 2.0% 以下であることがより好ましい。

【0060】

特に、 Na_2O は、低軟化点でありながら、ガラスを安定に維持させたい場合には最も効果的なものである。

ただし、絶縁性が問題となる場合には、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量をできるだけ少なくするか、含有しないことが望ましい。

【0061】

表 8~10 に MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 43~61 は実施例、No. 62~66 は比較例である。

【0062】

【表 8】

		実施例							
No.		43	44	45	46	47	48	49	50
組成 (wt%)	SiO_2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	B_2O_3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	ZnO	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	Bi_2O_3	83.0	82.9	82.9	81.0	78.5	78.5	79.0	78.5
	Al_2O_3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	MgO	—	—	—	2.0	—	—	—	2.0
	CaO	—	0.1	—	—	4.5	—	—	1.0
	SrO	—	—	0.1	—	—	4.5	—	1.5
	BaO	—	—	—	—	—	—	4.0	—
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (°C)		430	430	430	444	449	437	431	450
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)		102	102	102	102	108	105	104	104
重量減少率 (%)		0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
強度 (MPa)		82	87	86	89	90	91	88	90

【0063】

【表9】

		実施例							
No.		51	52	53	54	55	56	57	58
組成 (wt%)	SiO ₂	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	B ₂ O ₃	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	ZnO	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	Bi ₂ O ₃	78.5	78.5	78.5	78.5	77.5	75.0	75.0	75.0
	Al ₂ O ₃	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	MgO	—	3.0	—	—	1.0	2.0	—	8.0
	CaO	1.5	—	1.5	—	1.0	3.0	—	—
	SrO	1.0	1.5	—	—	1.5	3.0	4.0	—
	BaO	2.0	—	3.0	4.5	2.0	—	4.0	—
安定性		○	△	○	△	△	△	△	△
軟化点 (℃)		439	450	437	431	445	449	438	450
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		106	103	106	104	105	108	107	113.0
重量減少率 (%)		0.3	0.3	0.5	0.7	1.6	1.6	1.6	1.6
強度 (MPa)		88	87	88	87	87	91	90	88

【0064】

【表10】

		実施例			比較例				
No.		59	60	61	62	63	64	65	66
組成 (wt%)	SiO ₂	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	B ₂ O ₃	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	ZnO	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	Bi ₂ O ₃	75.0	75.0	75.0	73.0	73.0	73.0	73.0	73.0
	Al ₂ O ₃	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	MgO	—	—	—	1.0	10.0	—	—	—
	CaO	8.0	—	—	3.0	—	10.0	—	—
	SrO	—	8.0	—	3.0	—	—	10.0	—
	BaO	—	—	8.0	3.0	—	—	—	10.0
安定性		△	△	△	×	×	×	×	×
軟化点 (℃)		449	443	433	—	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		113.0	108.0	107.0	—	—	—	—	—
重量減少率 (%)		1.6	1.6	1.7	—	—	—	—	—
強度 (MPa)		90	90	86	—	—	—	—	—

【0065】

MgO、CaO、SrOおよびBaOは必ずしも必須の成分ではないが、これらのうちから一種以上を含有することにより、安定なガラスを作製することがで

きる。No. 62～66の比較例より明らかなように、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計が10.0%では、ガラス組成物を作製時に失透して、安定なガラスが得られない。そのために、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計は8.0%以下であることが好ましい。

さらに、No. 55～61の実施例より明らかなように、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計が5.5%～8.0%では、重量減少率が1.6%以上であり、1.5%を超えるため、耐水性が低下してしまう。そこで、ガラス組成物の耐水性を改良する場合には、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計を4.5%以下とすることが好ましい。

【0066】

また、No. 52と54の実施例より明らかなように、PDP作製時の熱処理においてガラス中に結晶が析出しやすくなることから、これを低減する必要がある場合には、MgOの含有量を2.0%以下、BaOの含有量を4.0%以下にすることがより好ましい。

さらに、MgO、CaO、SrOおよびBaOはいずれもガラスを安定化させる働きがある。特にCaOまたはSrOを含有することが好ましく、それぞれの含有量は、0.1～4.5%とすることが効果的である。

【0067】

表11～16に Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 68～100は実施例、No. 67および101～117は比較例である。

【0068】

【表 1 1】

		比較例	実施例							
No.		67	68	69	70	71	72	73	74	75
組成 (wt%)	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	B ₂ O ₃	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	ZnO	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
	Bi ₂ O ₃	79.1	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Sc ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—
	Y ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—
	CeO ₂	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—
	Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—
	Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—
	Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—
	Eu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		414	413	414	413	415	413	413	412	415
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		113	112	113	113	113	112	113	114	113
重量減少率 (%)		0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3
強度 (MPa)		73	82	83	82	85	84	82	81	83

【0 0 6 9】

【表 12】

		実施例							
No.		76	77	78	79	80	81	82	83
組成	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(wt%)	B ₂ O ₃	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	ZnO	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
	Bi ₂ O ₃	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Gd ₂ O ₃	0.1	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	0.1	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.1	—	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.1	—
	Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0.1
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		415	413	413	412	415	414	413	412
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		113	113	113	112	113	112	114	113
重量減少率 (%)		0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3
強度 (MPa)		84	82	83	81	85	84	83	81

【0070】

【表 13】

		実施例								
No.		84	85	86	87	88	89	90	91	92
組成	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(wt%)	B ₂ O ₃	6.7	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
	ZnO	10.5	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
	Bi ₂ O ₃	76.6	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	Sc ₂ O ₃	0.2	5.0	—	—	—	—	—	—	—
	Y ₂ O ₃	0.2	—	5.0	—	—	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	0.2	—	—	5.0	—	—	—	—	—
	CeO ₂	0.2	—	—	—	5.0	—	—	—	—
	Pr ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	5.0	—	—	—
	Nd ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	5.0	—	—
	Sm ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	5.0	—
	Eu ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	5.0
	Gd ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Yb ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Lu ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		429	436	438	439	437	436	438	437	437
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		110	108	108	108	109	107	109	107	108
重量減少率 (%)		0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
強度 (MPa)		92	88	89	90	89	91	88	89	88

【0071】

【表 14】

		実施例							
No.		93	94	95	96	97	98	99	100
組成	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(wt%)	B ₂ O ₃	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
	ZnO	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
	Bi ₂ O ₃	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	Gd ₂ O ₃	5.0	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	5.0	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	5.0	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	5.0	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	5.0	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	5.0	—	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	5.0	—
	Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	5.0
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		437	436	438	437	436	438	437	437
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		107	109	108	108	108	109	107	108
重量減少率 (%)		0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
強度 (MPa)		88	89	89	91	89	90	91	92

【0072】

【表 15】

		比較例								
No.		101	102	103	104	105	106	107	108	109
組成	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(wt%)	B ₂ O ₃	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
	ZnO	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
	Bi ₂ O ₃	72.4	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Sc ₂ O ₃	0.5	7.0	—	—	—	—	—	—	—
	Y ₂ O ₃	0.5	—	7.0	—	—	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	0.5	—	—	7.0	—	—	—	—	—
	CeO ₂	0.5	—	—	—	7.0	—	—	—	—
	Pr ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	7.0	—	—	—
	Nd ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	7.0	—	—
	Sm ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	7.0	—
	Eu ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	—	7.0
	Gd ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Yb ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Lu ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
安定性		×	×	×	×	×	×	×	×	×
軟化点 (℃)		—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		—	—	—	—	—	—	—	—	—
重量減少率 (%)		—	—	—	—	—	—	—	—	—
強度 (MPa)		—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0073】

【表 16】

		比較例							
No.		110	111	112	113	114	115	116	117
組成	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(wt%)	B ₂ O ₃	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
	ZnO	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
	Bi ₂ O ₃	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Gd ₂ O ₃	7.0	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	7.0	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	7.0	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	7.0	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	7.0	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	7.0	—	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	7.0	—
	Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	7.0
安定性		×	×	×	×	×	×	×	×
軟化点 (℃)		—	—	—	—	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		—	—	—	—	—	—	—	—
重量減少率 (%)		—	—	—	—	—	—	—	—
強度 (MPa)		—	—	—	—	—	—	—	—

【0074】

Sc₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃およびLu₂O₃は機械的強度を向上させる働きがある。表11～16より明らかのように、封着部材がより高い強度を必要とする場合には、これらのうちから少なくとも一種の含有量が0.1%以上であるとその効果が発揮される。しかし、これらの含有量の合計が7.0%以上のときでは、ガラス組成物を作製時に失透して安定なガラスが得られない。そのためにこれらの含有量の合計は、0.1～5.0%であることが好ましい。

【0075】

表17にZnOとB₂O₃の重量比(ZnO/B₂O₃)を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 119～121は実施例、No. 118および122は比較例である。

表17より明らかなように、 ZnO と B_2O_3 の重量比が0.77と3.05のときでは、ガラス組成物を作製時に失透して安定なガラスが得られない。そこで、PDP作製時の熱処理において結晶が析出し難い安定なガラスを得るためには、 ZnO と B_2O_3 の重量比を限定することが重要であり、その重量比を1.1～2.5とすることがより好ましい。

【0076】

【表17】

		比較例	実施例			比較例
No.		118	119	120	121	122
組成 (wt%)	SiO_2	2.2	2.3	1.1	1.2	1.4
	B_2O_3	7.5	9.0	7.0	7.0	5.7
	ZnO	5.8	9.9	13.1	17.5	17.4
	Bi_2O_3	83.4	75.8	76.3	72.9	72.9
	Al_2O_3	—	0.5	0.1	0.2	0.6
	Na_2O	1.1	2.0	1.0	1.2	2.0
	CaO	—	—	0.5	—	—
	SrO	—	—	0.8	—	—
	La_2O_3	—	—	0.1	—	—
	CeO_2	—	0.5	—	—	—
$\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$		0.77	1.1	1.87	2.5	3.05
安定性		△	○	○	○	△
軟化点 (℃)		423	430	427	430	419
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)		120	113	108	102	109
重量減少率 (%)		1.6	0.2	0.3	0.2	0.3
強度 (MPa)		78	79	80	78	76

【0077】

表18に Al_2O_3 と SiO_2 の重量比 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 123～125は実施例、No. 126および127は比較例である。

表18より明らかなように、 Al_2O_3 と SiO_2 の重量比が0.75以上のときでは、ガラス組成物を作製時に失透して安定なガラスが得られない。そこで、PDP作製時の熱処理において結晶が析出し難い安定なガラスを得るためには、 Al_2O_3 と SiO_2 の重量比を限定することが重要であり、その重量比を0.5

以下とすることがより好ましい。

【0078】

【表18】

		実施例			比較例	
No.		123	124	125	126	127
組成 (wt%)	SiO ₂	1.6	1.1	2.0	2.4	1.0
	B ₂ O ₃	5.8	5.0	6.8	6.5	6.6
	ZnO	11.8	11.2	9.6	9.5	9.5
	Bi ₂ O ₃	78.7	81.3	78.3	78.9	79.9
	Al ₂ O ₃	—	0.2	1.0	1.8	2.0
	Li ₂ O	—	—	2.0	—	—
	Na ₂ O	—	—	—	0.9	1.0
	CaO	1.8	0.4	—	—	—
	SrO	—	0.7	—	—	—
	La ₂ O ₃	—	0.1	0.3	—	—
	Gd ₂ O ₃	0.3	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ /SiO ₂		0.0	0.18	0.5	0.75	2.0
安定性		○	○	○	△	△
軟化点 (℃)		445	422	416	438	440
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		102	104	115	106	107
重量減少率 (%)		0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
強度 (MPa)		88	80	76	81	85

【0079】

表19にビスマス系ガラス組成物と比較するために作製した鉛ガラス組成物の比較例128～131を示した。

【0080】

【表 1 9】

		比較例			
No.		128	129	130	131
組成 (wt%)	SiO ₂	8.4	2.0	4.2	2.4
	B ₂ O ₃	7.9	10.7	15.0	7.6
	ZnO	1.9	0.5	10.3	8.9
	PbO	80.3	85.2	70.5	78.6
	Al ₂ O ₃	1.5	1.1	—	0.4
	K ₂ O	—	—	—	1.0
	CaO	—	—	—	1.1
	BaO	—	0.5	—	—
安定性		○	○	○	○
軟化点 (℃)		408	396	425	378
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		96	100	91	103
重量減少率 (%)		0.5	0.7	0.3	1.1
強度 (MPa)		85	76	84	72

【0081】

表19より明らかなように、本発明の封着部材を構成するガラス組成物は鉛を含有しなくても、軟化点が450℃以下であり、鉛ガラス組成物と同等の機械的強度を有しながら、耐水性に優れたものであることがわかる。

このように、ガラス組成物の組成割合を調整することによって、所望のPDP用封着部材を得ることができる。

【0082】

《実施例2》

実施例1で作製したガラス組成物を用いた封着部材16により、前面板1と背面板8を封着し、あるいは通気孔17とガラス管18を封着して、PDPを作製した。封着工程以外の製造方法は、本実施の形態で説明した方法と同様である。

【0083】

ガラス組成物の粉末と低膨張セラミックスフィラーを所定の重量比で混合し、ニトロセルロースと酢酸イソアミルを加えて、ペースト状の封着部材16を作製した。ペースト状の封着部材16を背面板8の封着部15にインジェクション法により塗布し、350℃で仮焼成を行った。次に、前面板1と背面板8を重ね合

わせ、背面板 8 に設けた通気孔 1 7 の位置にガラス管 1 8 を配置し、インジェクション法によりペースト化した封着部材 1 6 を塗布した。これを所定の焼成温度で 3 0 分間焼成することにより封着を行った。焼成温度は、それぞれに使用したガラス組成物の軟化点より 5 0 ℃ 高い温度とした。

【 0 0 8 4 】

表 2 0 は、本発明の実施例である封着部材 (N o. A、B、C、D) と、比較例の封着部材 (N o. E) について示したものであり、それぞれの封着部材に使用したガラス組成物と、コーディエライトまたはジルコンからなる低膨張セラミックスフィラーとの構成比、封着部材の熱膨張係数および焼成温度を示している。

【 0 0 8 5 】

なお、封着の対象となる前面板 1 および背面板 8 のガラスパネルと封着部材 1 6 との間には、封着後それぞれの熱膨張差により応力歪みが生じる。破壊などの損傷に至らないように応力歪みを小さくするには、封着部材 1 6 の熱膨張係数を $60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \sim 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

【 0 0 8 6 】

【表 2 0】

	実施例				比較例
N o.	A	B	C	D	E
ガラス組成物 N o.	3	20	44	124	129
封着部材構成比 (w t %)	—	—	—	—	—
ガラス組成物	60	60	55	50	55
コーディエライト	40	—	45	—	45
ジルコン	—	40	—	50	—
熱膨張係数 ($\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$)	72	71	68	69	68
焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	458	491	480	470	446

【 0 0 8 7 】

表 2 0 から明らかなように、封着後の結果、本実施例のいずれの封着部材 1 6 においても、比較例と同様に前面板 1 と背面板 8 を良好に封着し、必要な気密性

を有し、その結果、点灯表示可能なPDPを製造することができる。

なお、実施例1で説明した低軟化点のガラス組成物は、熱膨張係数がこれらよりはるかに大きい値であるので、低膨張セラミックスフィラーと任意に混合することにより所望の熱膨張係数を有する封着部材を得ることができる。この目的のためには、重量比で（低膨張セラミックスフィラー／ガラス組成物）が0.01以上となるように混合する必要がある。しかしながら、重量比で（低膨張セラミックスフィラー／ガラス組成物）が4.0を超えると、封着部材のガラス組成物の量が少な過ぎるために、封着そのものが不可能になり、気密性、強度が著しく劣化する。このことから、低膨張セラミックスフィラーとガラス組成物の重量比が0.01～4.0であることが好ましい。

【0088】

この低膨張セラミックスフィラーとしては、例えば、コーディエライト、ウィレライト、フォルステライト、アノーサイト、ジルコン、ムライト、 β -ユークリプタイト、 β -スポジューメン、クリストバライト、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、石英ガラス、高融点ガラスなどから選ばれる少なくとも一種を用いるとよい。

【0089】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、鉛を含まず、耐水性に優れた高信頼性を有する封着部材を提供し、作業環境や地球環境に対する負荷の少ないPDPを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

一般的なPDPの主要構成を示す部分的な断面斜視図の一例である。

【図2】

表示電極とアドレス電極の配置、並びに封着部を説明するための図である。

【図3】

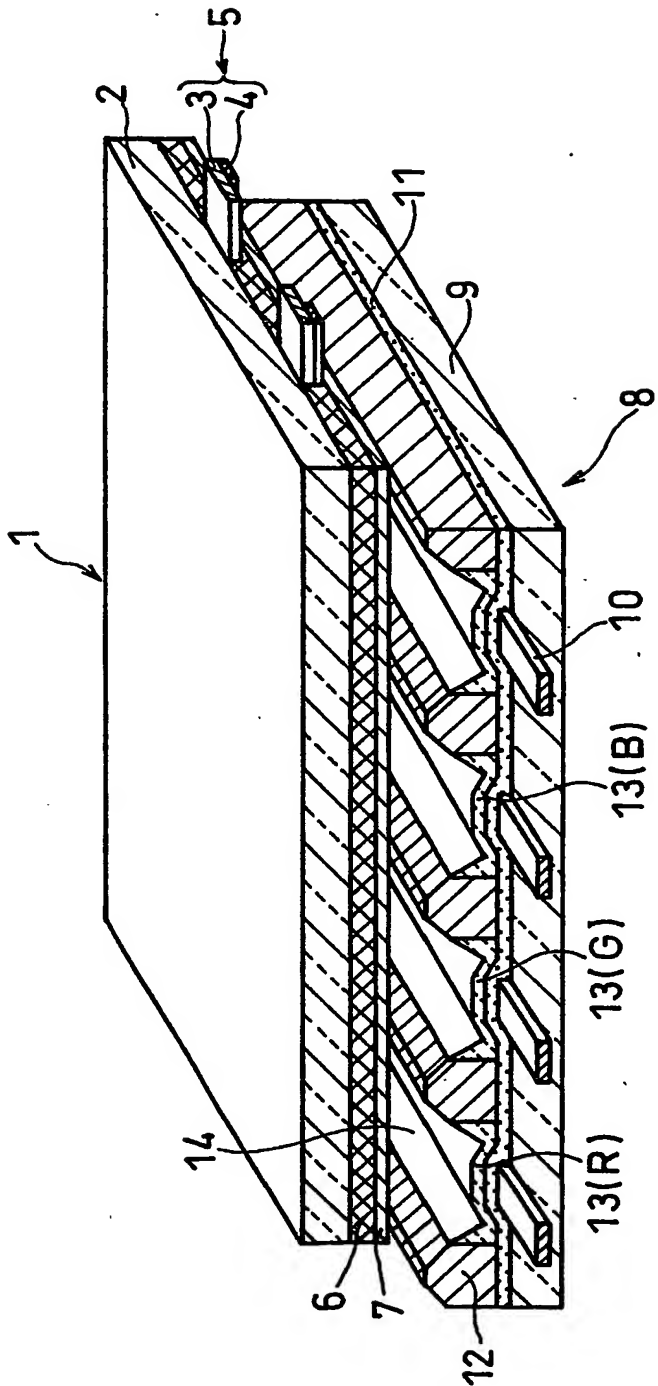
図1のPDPのアドレス電極に沿った封着部付近の断面図の一例である。

【符号の説明】

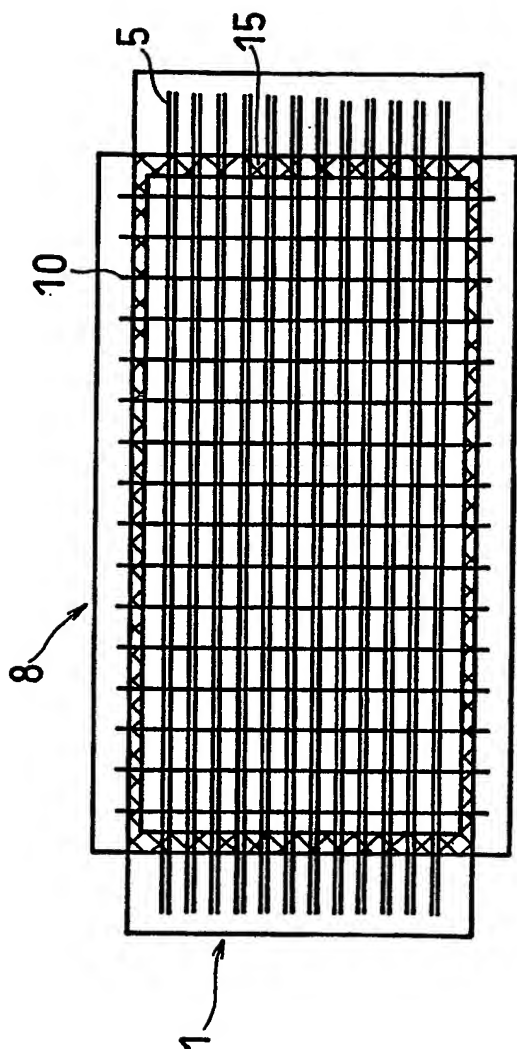
- 1 前面板
- 2 前面ガラス基板
- 3 透明導電膜
- 4 バス電極
- 5 表示電極
- 6 誘電体層
- 7 誘電体保護層
- 8 背面板
- 9 背面ガラス基板
- 10 アドレス電極
- 11 誘電体層
- 12 隔壁
- 13 R 赤色蛍光体層
- 13 G 緑色蛍光体層
- 13 B 青色蛍光体層
- 14 放電空間
- 15 封着部
- 16 封着部材
- 17 通気孔
- 18 ガラス管

図面

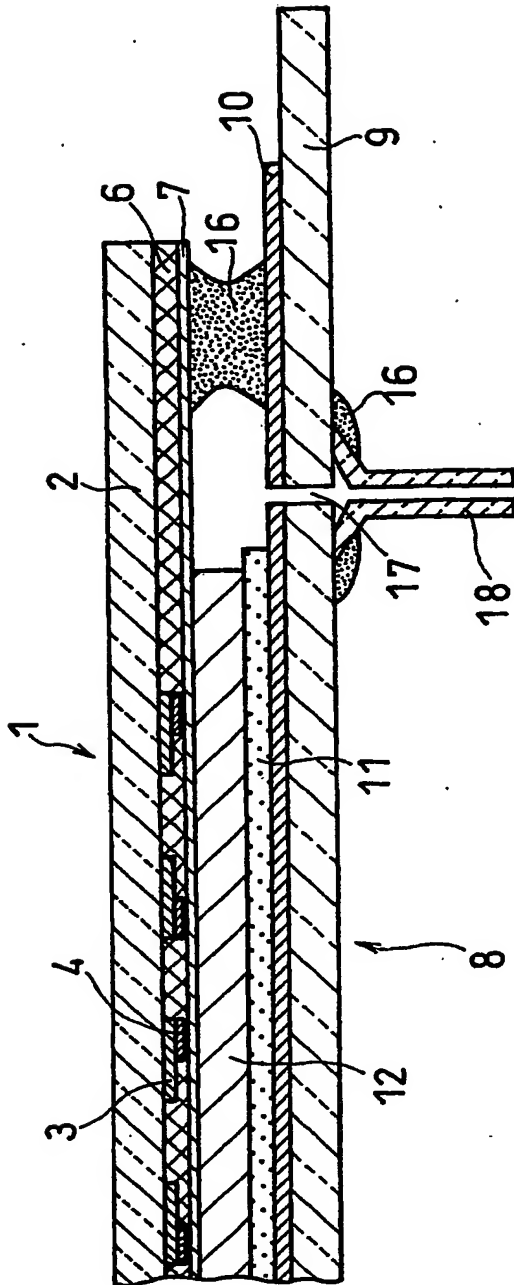
【図 1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛を含まず、耐水性に優れた高信頼性のプラズマディスプレイパネル用封着部材を提供し、作業環境や地球環境への負荷の少ないプラズマディスプレイパネルを提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくともガラス組成物からなる封着部材であって、前記ガラス組成物が、 SiO_2 を1.1～4.5%、 B_2O_3 を4.0～9.0%、 ZnO を9.5～18.0%、 Bi_2O_3 を7.2.0～85.0%含む組成を有するものとした。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-358616
受付番号	50201870853
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年12月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月10日

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.